(54)   Title of the Invention:

ETHYLENE RANDOM COPOLYMER AND USE THEREOF

(72)   Inventor: Masaaki Kawasaki

       4-9, Waki 2-chome, Waki-cho, Kuga-gun

       Yamaguchi-ken

(72)   Inventor: Shuji Minami

       2-5, Misono 1-chome, Otake-shi

       Hiroshima-ken

(72)   Inventor: Hidekuni Oda

       64-16, Muronoki 4-chome, Iwakuni-shi

       Yamaguchi-ken

(72)   Inventor: Masahiro Sugi

       12-7, Shozoku-cho 5-chome, Iwakuni-shi

       Yamaguchi-ken

(72)   Inventor: Mikio Nakagawa

       232-6, Ohno-cho, Saiki-gun, Hiroshima-ken

(71)   Applicant: Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.

       2-5, Kasumigaseki 3-chome, Chiyoda-ku

       Tokyo

(74)   Agent: Heikichi Odajima, patent attorney and one

       other

$$0.2 \leqq \frac{\text{[alkenyl group]}}{\text{[5-alkenyl-2-norbornene]}} \leqq 0.8 \qquad \text{(II)}.$$

3. Detailed Description of the Invention

[Application Field in Industry]

The present invention relates to an amorphous or low-crystalline ethylene random copolymer which exhibits excellent moldability and further relates to a use thereof.

More particularly, the present invention provides an amorphous or low-crystalline ethylene random copolymer which possesses specified structure and properties, which is excellent in melt fluidity and moldability and which can be molded into an item having excellent surface texture and luster. Furthermore, the present invention provides a thermoplastic resin modifier which is blended with a thermoplastic resin so that a composition capable of exhibiting excellent impact resistance, molding surface texture and molding luster as compared with those of the conventional amorphous or low-crystalline ethylene copolymer can be obtained without detriment to the melt fluidity and moldability.

[Prior Art]

The amorphous or low-crystalline ethylene random copolymer such as ethylene/propylene copolymer or ethylene/1-butene copolymer per se has found wide applications in soft polymer molding uses. Further, the amorphous or low-crystalline ethylene random copolymer is widely employed in the state of being either unmodified or modified by grafting an α, β-unsaturated carboxylic acid or an anhydride thereof by blending it with an olefin polymer such as polyethylene, polypropylene or poly-1-butene or a polycondensed thermoplastic resin such as a polyamide, a polyester, a polyarylene oxide, a polyacetal or a polycarbonate in order to improve the impact resistance thereof.

The known amorphous or low-crystalline ethylene random copolymers include one obtained by a copolymerization performed in the presence of a titanium based Ziegler catalyst and one obtained by a copolymerization performed in the presence of a vanadium based Ziegler catalyst. The amorphous or low-crystalline ethylene random copolymer obtained by a copolymerization performed in the presence of a titanium based Ziegler catalyst, although being excellent in melt fluidity and moldability, has a broad molecular weight distribution and

a high content of low-molecular-weight components, and

produces a molded article with tacky surface even if molding

is performed in unblended form or in the form of a

composition. Further, the amorphous or low-crystalline

ethylene random copolymer exhibits poor effect on the

improvement of the impact resistance of the composition.

On the other hand, the amorphous or low-crystalline

ethylene random copolymer obtained by a copolymerization

performed in the presence of a vanadium based Ziegler

catalyst has a narrow molecular weight distribution, has

a low content of low-molecular-weight components and

produces a molded article with reduced surface tackiness

when molding is performed in unblended form or in the form

of a composition. Further, the amorphous or low-

crystalline ethylene random copolymer exhibits

satisfactory effect on the improvement of the impact

resistance of the composition. However, the amorphous or

low-crystalline ethylene random copolymer has poor melt

fluidity and moldability and produces a molding with poor

surface texture and luster. Therefore, in the fields of

amorphous or low-crystalline ethylene random copolymer and

thermoplastic resin modifier composed of the ethylene

random copolymer, there is a strong demand for an ethylene

random copolymer which is excellent in melt fluidity and

moldability, which produces a molded article with excellent

surface texture and luster and with reduced surface

tackiness and which, when used as a modifier, exhibits an

excellent impact resistance enhancing effect. It is

expected that the development of this ethylene random

copolymer will enlarge the scope of use of the amorphous

or low-crystalline ethylene random copolymer.

[Problem to be Solved by the Invention]

The inventors have found that the art of the amorphous

or low-crystalline ethylene random copolymer and

thermoplastic resin modifier composed of the ethylene

random copolymer is in the above state and have conducted

extensive and intensive investigations with a view toward

developing an ethylene random copolymer which is excellent

in melt fluidity and moldability, which produces a molded

article with excellent surface texture and luster, and with

reduced surface tackiness and which, when used as a modifier,

exhibits an excellent impact resistance enhancing effect.

As a result, it has been found that an ethylene random

copolymer composed of an amorphous or low-crystalline

ethylene/α-olefin/5-alkenyl-2-norbornene copolymer

having specified structure and properties meets the above

objects. The present invention has been completed on the basis of this finding.

According to the present invention, as an invention of product, there is provided an amorphous or low-crystalline ethylene random copolymer,

(A) comprising 40 to 96 mol% of ethylene, 60 to 4 mol% of an α-olefin having 3 to 20 carbon atoms and 0.01 to 0.7 mol% of an 5-alkenyl-2-norbornene;

(B) having an intrinsic viscosity [η] of 0.5 to 10 dl/g as measured in 135℃ decalin;

(C) having a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 2 to 6; and

(D) having a melt flow rate measured at 230℃ under a load of 2.16 kg (referred to as "MFR(2.16kg/230℃)") of 0.01 to 1000 g/10 min, the above [η] and MFR(2.16kg/230℃) satisfying the relationship of the general formula:

$$0.80 \times [MFR(2.16kg/230℃)]^{-0.2} \leqq [\eta] \leqq 2.25 \times [MFR(2.16kg/230℃)]^{-0.2} \qquad (I); \text{ and}$$

(E) wherein the molar ratio of double bond of alkenyl group of 5-alkenyl-2-norbornene component to 5-alkenyl-2-norbornene component of the copolymer (referred to as "[alkenyl group] / [5-alkenyl-2-norbornene]") satisfies the relationship of the general formula:

$$0.2 \leqq \frac{\text{[alkenyl group]}}{\text{[5-alkenyl-2-norbornene]}} \leqq 0.8 \qquad \text{(II)}.$$

Moreover, as an invention of use, there is provided a thermoplastic resin modifier comprising the above amorphous or low-crystalline ethylene random copolymer.

In the makeup of the ethylene random copolymer of the present invention, the content of ethylene component (a) is in the range of 40 to 96 mol%, preferably 50 to 90 mol%, and still preferably 60 to 85 mol%. The content of α-olefin component (b) is in the range of 60 to 4 mol%, preferably 50 to 10 mol%, and still preferably 40 to 15 mol%. The content of 5-alkenyl-2-norbornene component (c) is in the range of 0.01 to 0.7 mol%, preferably 0.04 to 0.6 mol%, and still preferably 0.08 to 0.4 mol%. With respect to the above contents, the total of ethylene component (a), α-olefin component (b) and 5-alkenyl-2-norbornene component (c) is 100 mol%. When the content of ethylene component is less than 40 mol% and the content of α-olefin component is larger than 60 mol% in the ethylene random copolymer, the glass transition temperature of the ethylene random copolymer is increased to thereby cause the low temperature properties of the composition to become poor. When the content of ethylene component is larger than 96 mol% and the content of α-olefin component is less than 4 mol%, the crystallinity of the ethylene random copolymer is increased

to thereby cause the effect of improving the impact

resistance of the composition to become poor. Further,

when the content of 5-alkenyl-2-norbornene component is

larger than 0.7 mol% in the ethylene random copolymer, the

mechanical strength of the ethylene random copolymer is

lowered. When the content of 5-alkenyl-2-norbornene

component is less than 0.01 mol%, the effect of improving

the melt fluidity and moldability of the ethylene random

copolymer is deteriorated.

The α-olefin component of the ethylene random

copolymer has 3 to 20 carbon atoms, examples of which

include propylene, 1-butene, 1-pentene, 4-methyl-1-

pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-

tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene and 1-eicosene.

The 5-alkenyl-2-norbornene component of the ethylene

random copolymer is a compound represented by the general

formula:

R
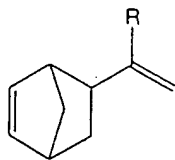
(IV)

wherein R represents a hydrogen atom or a lower alkyl

group. This compound is, for example, any of 5-vinyl-

2-norbornene, 5-isopropenyl-2-norbornene and 5-

isobutenyl-2-norbornene. Of these, 5-vinyl-2-norbornene
is preferred.

In the ethylene random copolymer of the present
invention, the molar ratio of double bond of alkenyl group
of 5-alkenyl-2-norbornene component to 5-alkenyl-2-
norbornene component of the copolymer (referred to as
"[alkenyl group] / [5-alkenyl-2-norbornene]") satisfies
the relationship of the general formula:

$$0.2 \leqq \frac{[\text{alkenyl group}]}{[5\text{-alkenyl-2-norbornene}]} \leqq 0.8 \qquad (II).$$

Thus, the molar ration is in the range of 0.2 to 0.8,
preferably, in the range of 0.3 to 0.7.

The molar ratio of alkenyl group to 5-alkenyl-2-
norbornene of the ethylene random copolymer was determined
by the following method.

The amount of 5-alkenyl-2-norbornene was determined
from the amount consumed by the polymerization, and the
amount of alkenyl group was calculated from the value
determined by C^{13}-NMR.

The ethylene random copolymer of the present invention
has a branched structure in which three components of the
ethylene component, the α-olefin component and the 5-
alkenyl-2-norbornene component are randomly arranged but
has not a gel crosslink structure (three-dimensional

-11-

network crosslink structure). That the ethylene random copolymer of the present invention has not a gel crosslink structure (three-dimensional network crosslink structure) can be confirmed by the complete dissolution of the ethylene random copolymer in 135℃ decalin.

The intrinsic viscosity [η] as measured in 135℃ decalin of the ethylene random copolymer of the present invention is in the range of 0.5 to 10 dl/g, preferably 0.7 to 5 dl/g, and still preferably 1 to 3 dl/g. When the intrinsic viscosity [η] of the ethylene random copolymer is lower than 0.5 dl/g or higher than 10 dl/g, the magnificent effects of the present invention cannot be attained.

The molecular weight distribution (Mw/Mn: weight average molecular weight/number average molecular weight) as measured by gel permeation chromatography (GPC) of the ethylene random copolymer according to the present invention is in the range of 2 to 6, preferably 2 to 5, and still preferably 2 to 4. When the molecular weight distribution of the ethylene random copolymer is larger than 6, the low-molecular-weight proportion of the ethylene random copolymer is increased to such an extent that polymer tackiness becomes recognized. When the molecular weight distribution is smaller than 2, the melt fluidity and

moldability of the composition of ethylene random copolymer are lowered.

The melt flow rate measured at 230°C under a load of 2.16 kg (referred to as "MFR(2.16kg/230°C)") of the ethylene random copolymer of the present invention is in the range of 0.01 to 1000 g/10 min, preferably 0.05 to 100 g/10 min, and still preferably 0.8 to 10 g/10 min. The above intrinsic viscosity [η] and melt flow rate MFR(2.16kg/230°C) of the ethylene random copolymer satisfy the relationship of the general formula:

$$0.80 \times [MFR(2.16kg/230°C)]^{-0.2} \leq [η] \leq 2.25 \times [MFR(2.16kg/230°C)]^{-0.2} \qquad (I),$$

preferably

$$0.90 \times [MFR(2.16kg/230°C)]^{-0.2} \leq [η] \leq 2.0 \times [MFR(2.16kg/230°C)]^{-0.2}, \text{ and}$$

still preferably

$$1.0 \times [MFR(2.16kg/230°C)]^{-0.2} \leq [η] \leq 1.75 \times [MFR(2.16kg/230°C)]^{-0.2}.$$

The ethylene random copolymer of the present invention is amorphous or low-crystalline. The crystallinity as measured by X-ray diffractometry of the amorphous or low-crystalline ethylene random copolymer is in the range of 0 to 50%, preferably 0 to 40%, and still preferably 0 to 30%.

The ethylene random copolymer of the present invention can be produced by copolymerizing ethylene, an α-olefin and a 5-alkenyl-2-norbornene in a hydrocarbon medium in the presence of a catalyst composed of soluble vanadium compound catalyst component [A] and organoaluminum compound catalyst component [B]. Appropriate catalyst and polymerization conditions can be selected and employed in conformity with the following description to thereby enable obtaining the ethylene random copolymer of the present invention.

The soluble vanadium compound component used as a catalyst composing component in the copolymerization reaction consists of a vanadium compound component which is soluble in a hydrocarbon medium of the polymerization reaction system. For example, the vanadium compound component is composed of a vanadium compound of the general formula $VO(OR)_aX_b$ or $V(OR)_cX_d$ (wherein R represents a hydrocarbon group, $0 \leqq a \leqq 3$, $0 \leqq b \leqq 3$, $2 \leqq a+b \leqq 3$, $0 \leqq c \leqq 4$, $0 \leqq d \leqq 4$, and $3 \leqq c+d \leqq 4$) or an electron donor adduct thereof. More specifically, the vanadium compound component is composed of, for example, $VOCl_3$, $VO(OC_2H_5)Cl_2$, $VO(OC_2H_5)_2Cl$, $VO(O-iso-C_3H_7)Cl_2$, $VO(O-n-C_4H_9)Cl_2$, $VO(OC_2H_5)_3$, $VOBr_3$, VCl_4, $VOCl_3$, $VO(O-n-C_4H_9)_3$ and $VCl_3 \cdot 2OC_8H_{17}OH$.

A compound having at least one intramolecular Al-carbon bond can be used as the organoaluminum compound catalyst component in the copolymerization reaction. It can be, for example, an organoaluminum compound represented by the general formula:

$$R^1_m Al(OR^2)_n H_p X_q \qquad (i)$$
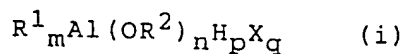
wherein each of R^1 and R^2 independently represents a hydrocarbon group generally having 1 to 15 carbon atoms, preferably 1 to 4 carbon atoms; X represents a halogen; and m, n, p and q are numbers satisfying the relationships: $0 \leqq m \leqq 3$, $0 \leqq n < 3$, $0 \leqq p < 3$ and $0 \leqq q < 3$, provided that $m + n + p + q = 3$, or a complex alkylation product of Group 1 metal and aluminum, represented by the general formula:

$$M^1 Al R^1_4 \qquad (ii)$$
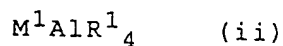
wherein M^1 represents Li, Na or K, and R^1 is as defined above.

The organoaluminum compound of the general formula (i) can be selected from among, for example, those represented by the general formula:

$$R^1_m Al(OR^2)_{3-m}$$
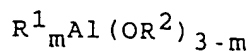
wherein R^1 and R^2 are as defined above, and m is preferably a number satisfying the relationship $1.5 \leqq m \leqq 3$; the general formula:

$$R^1_m AlX_{3-m}$$

wherein R^1 is as defined above, X represents a halogen, and m preferably satisfies the relationship $0 < m < 3$;

the general formula:

$$R^1_m AlH_{3-m}$$

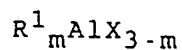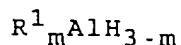wherein R^1 is as defined above, and m preferably satisfies the relationship $2 \leqq m < 3$; and

the general formula:

$$R^1_m Al(OR^2)_n X_q$$
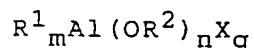
wherein R^1 and R^2 are as defined above, X represents a halogen, $0 < m \leqq 3$, $0 \leqq n < 3$, $0 \leqq q < 3$, and $m + n + q = 3$.

More specifically, the aluminum compound of the general formula (i) can be selected from among, for example, trialkylaluminums such as triethylaluminum and tributylaluminum; trialkylaluminums such as triisopropylaluminum; dialkylaluminum alkoxides such as diethylaluminum ethoxide and dibutylaluminum butoxide; alkylaluminum sesquialkoxides such as ethylaluminum sesquiethoxide and butylaluminum sesquibutoxide, and furthermore partially alkoxylated alkylaluminums of average composition represented by, for example, $R^1_{0.5} Al(OR^2)_{0.5}$; dialkylaluminum halides such as diethylaluminum chloride, dibutylaluminum chloride and diethylaluminum bromide; partially halogenated alkylaluminums, for example, alkylaluminum sesquihalides

-16-

such as ethylaluminum sesquichloride, butylaluminum

sesquichloride and ethylaluminum sesquibromide, and

alkylaluminum dihalides such as ethylaluminum dichloride,

propylaluminum dichloride and butylaluminum dibromide;

partially hydrogenated alkylaluminums, for example,

dialkylaluminum hydrides such as diethylaluminum hydride

and dibutylaluminum hydride, and alkylaluminum dihydrides

such as ethylaluminum dihydride and propylaluminum

dihydride; and partially alkoxylated and halogenated

alkylaluminums such as ethylaluminum ehoxychloride,

butylaluminum butoxychloride and ethylaluminum

ethoxybromide. Moreover, use can be made of an

organoaluminum compound having at least two aluminum atoms

bonded with each other through an oxygen atom or a nitrogen

atom as a compound similar to that of the general formula

(i). This organoaluminum compound can be, for example, any

of those represented by the formulae: $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$,

$(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ and $(C_2H_5)_2AlNAl(C_2H_5)_2$.

$$\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{}}$$

The compound of the general formula (ii) is, for

example, $LiAl(C_2H_5)_4$ or $LiAl(C_7H_{15})_4$. Of these compounds,

preferred use is made of an alkylaluminum halide, an

alkylaluminum dihalide or a mixture thereof.

The copolymerization reaction is performed in a

hydrocarbon medium. The hydrocarbon medium can be

selected from among, for example, aliphatic hydrocarbons

- 17 -

such as hexane, heptane, octane and kerosene; alicyclic

hydrocarbons such as cyclohexane and methylcyclohexane;

aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene and xylene;

and the aforementioned polymerizable unsaturated monomers.

At least two of these hydrocarbons can be used in the form

of a mixed medium.

In the process of producing the ethylene random

copolymer of the present invention, the copolymerization

reaction is performed in a continuous manner. In this

process, the concentration of soluble vanadium compound fed

into the polymerization reaction system is up to 10 times,

preferably 1 to 7 times, still preferably 1 to 5 times, and

optimally 1 to 3 times the concentration of soluble vanadium

compound present in the polymerization reaction system.

In the polymerization reaction system, the ratio of

aluminum atoms to vanadium atoms (Al/V) is at least 2,

preferably 2 to 50, and still preferably 3 to 20. Each of

the soluble vanadium compound and the organoaluminum

compound is generally diluted with the above hydrocarbon

medium before being fed into the polymerization reaction

system. Although the soluble vanadium compound is

preferably diluted so as to fall into the above

concentration range, such a procedure that formulation into

an arbitrary concentration not exceeding, for example, 50

times the concentration in the polymerization reaction

system is conducted before the feeding into the

polymerization reaction system is employed for the

organoaluminum compound.

In the copolymerization reaction, the concentration

of soluble vanadium compound in the copolymerization

reaction system is generally in the range of 0.01 to 5 gram

atom/liter, preferably 0.05 to 3 gram atom/liter, in terms

of vanadium atom.

The copolymerization reaction is performed at -50 to

100℃, preferably -30 to 80℃, and still preferably -20 to

60℃. The copolymerization reaction is generally

performed in a continuous manner. When a continuous

process is employed, the ethylene, α-olefin and 5-

alkenyl-2-norbornene as polymer raw materials, the soluble

vanadium compound component and organoaluminum compound

component as catalyst components and the hydrocarbon medium

are continuously introduced in the polymerization reaction

system, and the polymerization reaction mixture is

continuously discharged from the polymerization reaction

system. The average residence time during the

copolymerization reaction, although varied depending on

the types of polymer raw materials, concentration of

catalyst components and temperature, is generally in the

range of 5 min to 5 hr, preferably 10 min to 3 hr. The
pressure during the copolymerization reaction generally
exceeds 0 and is held at up to 50 kg/cm^2, and preferably
exceeds 0 and is held at up to 20 kg/cm^2. According to
circumstances, an inert gas such as nitrogen or argon may
be caused to be present in the copolymerization reaction
system. Further, an appropriate molecular weight
regulator such as hydrogen can be caused to be present for
regulating the molecular weight of the copolymer.

The ratio of ethylene to α-olefin fed during the
copolymerization, although varied depending on
polymerization conditions, is generally in the range of
about 20/80 to 80/20 in terms of molar ratio. The amount
of fed 5-alkenyl-2-norbornene is in the range of 0.01 to
5 mol, preferably 0.05 to 1 mol, per 100 mol of the total
of ethylene and α-olefin. The amount of fed raw material
olefin is controlled so that the respective proportions of
components in the formed ethylene random copolymer
constitute the aforementioned composition of the ethylene
random copolymer in the present invention. Further, the
copolymerization reaction is continued until the intrinsic
viscosity of formed ethylene random copolymer reaches the
aforementioned intrinsic viscosity of the ethylene random
copolymer in the present invention.

The solution of formed copolymer which is obtained by the copolymerization reaction is the solution of ethylene random copolymer in the hydrocarbon medium. The concentration of ethylene random copolymer in the formed copolymer solution is generally in the range of 2.0 to 20.0% by weight, preferably 2.0 to 10.0% by weight. The ethylene random copolymer of the present invention can be obtained by treating the formed copolymer solution according to the customary procedure.

The ethylene random copolymer of the present invention can be blended with a thermoplastic resin so that the impact resistance thereof can be improved. An olefin polymer or a polycondensation resin can be mentioned as the thermoplastic resin.

Examples of suitable olefin polymers include crystalline ethylene polymers composed mainly of ethylene units, such as polyethylene, ethylene/propylene copolymer, ethylene/1-butene copolymer, ethylene/1-hexene copolymer and ethylene/4-methyl-1-pentene copolymer, and crystalline α-olefin polymers composed mainly of units of an α-olefin having at least 3 carbon atoms, such as polypropylene, poly-1-butene, poly-4-methyl-1-pentene, poly-1-hexene, propylene/ethylene copolymer and propylene/1-butene copolymer.

Examples of suitable polycondensation resins include polyesters such as polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate; polyamides such as polyhexamethyleneadipamide, polyoctamethyleneadipamide, decamethyleneadipamide, dodecamethyleneadipamide and polycaprolactam; polyarylene oxides such as polyphenylene oxide; polyacetals and polycarbonates.

With respect to the blending ratio, 5 to 60 parts by weight, preferably 10 to 50 parts by weight, and still preferably 10 to 40 parts by weight of the thermoplastic resin modifier of the present invention is blended with 100 parts by weight of the thermoplastic resin. According to necessity, the thermoplastic resin modifier can be blended into the thermoplastic resin in combination with various additives such as an antioxidant, a hydrochloric acid absorber, an anticoagulant, a heat stabilizer, an ultraviolet absorber, a lubricant, a weathering stabilizer, an antistatic agent, a nucleating agent, a pigment and a filler. The blending ratio of these additives can appropriately be determined.

Customary procedure can be employed in the preparation of the thermoplastic resin composition through blending of the thermoplastic resin modifier of the present invention with the thermoplastic resin.

[Example]

The present invention will be concretely illustrated below with reference to the following Examples. The measuring of the properties of the ethylene random copolymer of the present invention and the evaluation of the thermoplastic resin composition were performed by the following methods.

(1) The makeup of the copolymer and the alkenyl group content thereof were measured by C^{13}-NMR.

(2) The melt flow rate MFR(2.16kg/230℃) was determined in accordance with ASTM D1238.

(3) The intrinsic viscosity [η] was measured in decalin at 135℃.

Example 1

Terpolymerization of ethylene, propylene and 5-vinyl-2-norbornene was continuously performed with the use of a 15 liter stainless steel polymerizer equipped with an agitating blade.

From an upper part of the polymerizer, hexane, ethylene, propylene and 5-vinyl-2-norbornene were fed at respective hourly rates of 5 liter, 200 liter, 200 liter and 2.5 g. Further, hydrogen was fed so that the hydrogen concentration of the gas phase in the polymerizer was 20

-23-

respectively. The intrinsic viscosity [η] of the ethylene

random copolymer was a value therebetween.

Examples 2 to 4 and Comparative Example 1

Copolymers with different properties were obtained in

the same manner as in Example 1 except that the

polymerization conditions were varied.

The obtained copolymers were evaluated in the same

manner as in Example 1. The polymerization conditions,

copolymer properties, etc. are specified in Table 1.

Examples 5 to 7 and Comparative Example 2

Copolymers with different properties were obtained in

the same manner as in Example 1 except that propylene was

replaced by butene-1 and that the polymerization conditions

were varied.

Example 8

20% by weight of polymer obtained in Example 1 and 80%

by weight of a propylene/ethylene block copolymer whose

MFR(2.16kg/230℃) and ethylene content were 25 g/min and

12 mol%, respectively were blended together by means of

Henschel mixer, melt kneaded by means of a single screw

extruder (temperature set at 210℃) and injected into test pieces by means of an injection molding machine.

The properties of the test pieces were evaluated by the following methods. The results are shown in Table 2.

(1) MFR(2.16kg/230℃) (g/10 min) was measured in accordance with ASTM D1238.

(2) Gloss (%) was measured in accordance with ASTM D523.

(3) Initial flexural modulus (kg/cm^2) was measured in accordance with ASTM D790.

(4) Izod impact strength (notched, kg.cm/cm) was measured in accordance with ASTM D256.

(5) Appearance: The occurrence of flow mark over an injected square plate was visually inspected.

<Judgment>

O: flow marks were not conspicuous,

Δ: flow marks were relatively conspicuous, and

X: flow marks were conspicuous.

Comparative Examples 4 and 5

The polymers of Comparative Examples 1 and 2 were evaluated in the same manner as in Example 8. The results are shown in Table 2.

Both the polymers were inferior in respect of a balance of surface luster and low-temperature impact strength.

-26-

Example 9

     The procedure of Example 8 was repeated except that
the polymer of Example 1 used in Example 8 was replaced by
the polymer of Example 3. The results are shown in Table
2.

Example 10

     The procedure of Example 9 was repeated except that
the propylene/ethylene block copolymer used in Example 9
was replaced by propylene homopolymer whose
MFR(2.16kg/230℃) was 11 g/10 min. The results are shown
in Table 3.

Comparative Example 6

     The polymer of Comparative Example 1 was evaluated in
the same manner as in Example 10. The results are shown
in Table 3.

Example 11

     20% by weight of polymer obtained in Example 1 was
blended with propylene/ethylene random copolymer whose
MFR(2.16kg/230℃) and ethylene content were 6 g/10 min and
3.3 mol%, respectively by means of Henschel mixer and formed
into a film by means of a casting film forming machine

(molding temperature: 230℃). The properties of this film
were evaluated by the following methods.

The results are shown in Table 4.

(1) The haze (%) was measured in accordance with ASTM
D1003.

(2) The gloss (%) was measured in accordance with ASTM
D523.

(3) Film impact (kg·cm/cm): the impact fracture energy at
punching the film with an impact head in 1 inch was
measured.

(4) The blocking strength was measured in accordance with
ASTM D1893.

Comparative Example 7

The polymer of Comparative Example 2 was evaluated in
the same manner as in Example 11. The results are shown
in Table 4.

Table 1

	V conc. mM/λ	VNB (g/hr)	α-olefin	ethylene/α-olefin (λ/hr)	H₂ (mol%)	yield (g/hr)	ethylene content (mol%)	VNB content (mol%)	vinyl group content (mol%)	vinyl group content/VNB content (mol/mol)	MFR (2.16kg/230°C) (g/10 min)	[η] (dl/g)	[η]$_A$ (dl/g)	[η]$_B$ (dl/g)
Ex.														
1	0.4	3.5	propylene	200/200	20.7	293	80.4	0.25	0.13	0.52	2.15	1.18	0.69	1.80
2	0.3	0.5	"	"	4.4	255	80.3	0.04	0.02	0.50	0.60	2.3	0.89	2.33
3	0.3	1.5	"	190/200	15.5	287	80.1	0.13	0.08	0.62	0.38	1.60	0.98	2.58
4	0.45	7.0	"	200/200	25.5	246	80.5	0.52	0.29	0.56	7.80	0.95	0.53	1.39
5	0.5	0.5	butene-1	300/180	3.2	292	91.3	0.03	0.01	0.33	1.80	1.80	0.71	1.87
6	0.5	1.0	"	"	7.1	295	90.2	0.08	0.04	0.50	4.70	1.40	0.59	1.54
7	0.5	1.5	"	"	0.2	281	89.9	0.11	0.06	0.55	0.26	2.05	1.05	2.74
Comp. Ex.														
1	0.4	0	propylene	210/180	2.8	305	80.0	0	0	-	0.37	2.71	0.98	2.56
2	0.45	0	"	210/190	10.5	294	80.0	0	0	-	5.40	1.60	0.57	1.50
3	0.6	0	butene-1	270/150	0	246	88.6	0	0	-	1.70	2.00	0.72	1.89

Catalyst: VO(OEt)Cl₂-AlEt₁.₅Cl₁.₅/AlEtCl₂ (Al/V=8)

Polymerization temp.: 80°C [60°C]

VNB: 5-vinyl-2-norbornene

$[\eta]_A = 0.80 \times [MFR(2.16kg/230°C)]^{-0.2}$

$[\eta]_B = 2.10 \times [MFR(2.16kg/230°C)]^{-0.2}$

Table 2

	Modifier	Blend ratio (wt%)	MFR(2.16kg/230°C) (g/10 min)	Gloss (%)	Initial flexural modulus (kg/cm²)	Izod impact value (kg.cm/cm)		Appearance
						-20°C	-40°C	
Ex. 8	1	20	16.0	79	10,000	12.2	10.1	○
Ex. 9	3	20	11.5	60	10,100	21.0	13.5	○
Comp.Ex. 4	1	20	13.5	34	9,100	14.2	11.6	×
Comp.Ex. 5	2	20	18.5	80	10,000	8.5	7.4	△

Table 3

	Modifier	Blend ratio (wt%)	MFR(2.16kg/230°C) (g/10 min)	Gloss (%)	Initial flexural modulus (kg/cm²)	Izod impact value (kg.cm/cm)		Appearance
						23°C	0°C	
Ex. 10	3	20	5.6	70	14,200	8.9	4.3	○
Comp.Ex. 6	1	20	6.2	56	13,800	7.0	3.2	×

Table 4

	Modifier	Blend ratio (wt%)	Haze (%)	Gloss (%)	Film impact 0°C(kg.cm/cm)	Blocking strength (g/cm)
Ex. 11	1	20	2.9	105	2200	2.4
Comp.Ex. 7	2	20	3.5	83	1900	2.5

[Effect of the Invention]

The amorphous or low-crystalline ethylene random copolymer of the present invention is excellent in melt fluidity and moldability, produces a molded article with excellent surface texture and luster, and with reduced surface tackiness and, when used as a thermoplastic resin modifier, exhibits an excellent impact resistance enhancing effect with the result that a thermoplastic resin composition which is excellent in the above properties can be obtained.

Applicant: Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.

Agent: Heikichi Odajima, patent attorney, and one other

明　細　書

1　発明の名称
　　エチレン系ランダム共重合体およびその用途
2　特許請求の範囲
　（1）（A）エチレン40ないし96モル%、炭素原子数が3ないし20のα-オレフィン60ないし4モル%及び5-アルケニル-2-ノルボルネン0.01ないし0.7モル%の範囲からなり、

　（B）135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.5ないし10dl/gであり、

　（C）分子量分布（$\bar{M}w/\bar{M}n$）が2ないし6であり、

　（D）230℃及び荷重2.16kgで測定したメルトフローレート[MFR]$^{2.16kg}_{230℃}$が0.01ないし1000g/10minの範囲にあり、かつ上記[η]と[MFR]$^{2.16kg}_{230℃}$とが一般式[I]

$$0.80\times([MFR]^{2.16kg}_{230℃})^{-0.34}\leqq[\eta]\leqq$$

$$2.25\times([MFR]^{2.16kg}_{230℃})^{-0.34}\quad[I]$$

の関係を充足し、

　（E）共重合体中の5-アルケニル-2-ノルボルネン成分と、5-アルケニル-2-ノルボルネンのアルケニル基に基づく二重結合のモル比が一般式[II]

$$0.2\leqq\frac{[アルケニル基]}{[5-アルケニル-2-ノルボルネン]}\leqq0.8\quad[II]$$

である
ことを特徴とする非晶性ないし低結晶性のエチレン系ランダム共重合体。

　（2）（A）エチレン40ないし96モル%、α-オレフィン60ないし4モル%及び5-アルケニル-2-ノルボルネン0.01ないし0.7モル%の範囲からなり、

　（B）135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.5ないし10dl/gであり、

　（C）分子量分布（$\bar{M}w/\bar{M}n$）が2ないし6であり、

　（D）230℃及び荷重2.16kgで測定した

共重合体からなる熱可塑性樹脂用改質剤が上記の
状況にあることを認識し、溶融流動性及び成形性
に優れ、成形体の気及びその泡に優れ、成形体及
び泡のべたつきが少なく、かつ改質剤として用いた
場合に耐衝撃性の改良効果に優れたエチレン系ラ
ンダム共重合体の開発を鋭意検討した結果、特定
の構造及び物性を有する非晶性ないし低結晶性の
エチレン・α－オレフィン・５－アルケニル－２
－ノルボルネン共重合体からなるエチレン系ラン
ダム共重合体が前記目的を充足することを見出し、
本発明に到達した。

本発明によれば、

（A）エチレン４０ないし９６モル％、炭素原
子数が３ないし２０のα－オレフィン６０ないし
４モル％及び５－アルケニル－２－ノルボルネン
０．０１ないし０．７モル％の範囲からなり、

（B）１３５℃のデカリン中で測定した極限粘
度［η］が０．５ないし１０dl/ｇであり、

（C）分子量分布（$\bar{M}_w$/$\bar{M}_n$）が２ないし６であ
り、

本発明のエチレン系ランダム共重合体の組成は
エチレン成分(a)の含有量が４０ないし９６モル
％、好ましくは５０ないし９０モル％、とくに好
ましくは６０ないし８５モル％の範囲にあり、α
－オレフィン成分(b)の含有量が６０ないし４モ
ル％、好ましくは５０ないし１０モル％、とくに
好ましくは４０ないし１５モル％の範囲であり、
５－アルケニル－２－ノルボルネン成分(c)の含
有量が０．０１ないし０．７モル％、好ましくは
０．０４ないし０．６モル％、とくに好ましくは
０．０８ないし０．４モル％の範囲である。ここ
で、エチレン成分(a)、α－オレフィン成分及び
５－アルケニル－２－ノルボルネン成分(c)の合
計は１００モル％である。該エチレン系ランダム
共重合体において、エチレン成分の含有量が４０
モル％より少なくなり、α－オレフィン成分の含
有量が６０モル％より多くなると、該エチレン系
ランダム共重合体のガラス転移温度が高くなり、
前記組成物の低温特性が劣るようになり、エチレ
ン成分の含有量が９６モル％より少なくなり、α－

（D）２３０℃及び荷重2.16kgで測定した
メルトフローレート$[MFR]_{230℃}^{2.16kg}$が0.01
ないし１０００ｇ/10minの範囲にあり、かつ上
記[η]と$[MFR]_{230℃}^{2.16kg}$とが一般式[I]

$$0.80 \times ([MFR]_{230℃}^{2.16kg})^{-0.2} \leq [η] \leq$$
$$2.25 \times ([MFR]_{230℃}^{2.16kg})^{-0.2} \qquad [I]$$

の関係を充足し、

（E）共重合体中の５－アルケニル－２－ノ
ルボルネン成分と、５－アルケニル－２－ノルボル
ネンのアルケニル基に基づく二重結合のモル比が
一般式[II]

$$0.2 \leq \frac{[アルケニル基]}{[5-アルケニル-2-ノルボルネン]} \leq 0.8 \quad [II]$$

である
ことを特徴とする非晶性ないし低結晶性のエチレ
ン系ランダム共重合体が物質発明として提供され、
該非晶性ないし低結晶性のエチレン系ランダム共
重合体からなる熱可塑性樹脂用改質剤が用途発明
として提供される。

オレフィン成分の含有量が４モル％より少なくな
ると、該エチレン系ランダム共重合体の結晶性が
増加し、前記組成物の耐衝撃性の改良効果が劣る
ようになる。また、該エチレン系ランダム共重合
体の５－アルケニル－２－ノルボルネン成分の含
有量が０．７モル％より多くなると、該エチレン
系ランダム共重合体の力学強度が低下するように
なり、５－アルケニル－２－ノルボルネン成分の
含有量が０．０１モル％より少なくなると、該エ
チレン系ランダム共重合体の溶融流動性及び成形
性の改良効果が低下するようになる。

該エチレン系ランダム共重合体を構成するα－
オレフィン成分は炭素原子数が３ないし２０のα
－オレフィンであり、具体的にプロピレン、１－
ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテ
ン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、
１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデ
セン、１－オクタデセン、１－エイコセンなどを
例示することができる。

該エチレン系ランダム共重合体を構成する５－

−117−

度は0ないし30％、ほましくは0ないし40％、とくにほましくは0ないし30％の範囲である。

本発明のエチレン系ランダム共重合体は、可溶性バナジウム化合物触媒成分［A］及び有機アルミニウム化合物触媒成分［B］から形成される触媒の存在下に、炭化水素媒体中でエチレン、α－オレフィン及び5－アルケニル－2－ノルボルネンを共重合することにより製造することができる。触媒及び重合条件については下記の記載から適宜に選択採用することにより、本発明のエチレン系ランダム共重合体を得ることができる。

共重合反応において、触媒調成成分として使用される可溶性バナジウム化合物成分は重合反応系の炭化水素媒体に可溶性のバナジウム化合物成分であり、具体的には一般式$VO(OR)_aX_b$又は$V(OR)_cX_d$(但しRは炭化水素基、$0 \leq a \leq 3$、$0 \leq b \leq 3$、$2 \leq a+b \leq 3$、$0 \leq c \leq 4$、$0 \leq d \leq 4$、$3 \leq c+d \leq 4$)で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げることができる。より具体的には

の低アルキル化物などを挙げることができる。
　前記の(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。
　一般式$R'_aAl(OR^2)_{3-a}$
(ここでR'およびR²は前記と同じ。aはほましくは$1.5 \leq a \leq 3$の数である)。
　一般式R'_aAlX_{3-a}
(ここではR'は前記と同じ。Xはハロゲン、aはほましくは$0 < a < 3$である)。
　一般式R'_aAlH_{3-a}
(ここでR'は前記と同じ。aはほましくは$2 \leq a < 3$である)。
　一般式$R'_aAl(OR^2)_aX_q$
(ここでR'およびR²は前と同じ。Xはハロゲン、$0 < a \leq 3$、$0 \leq a < 3$、$0 \leq q < 3$で、$a+a+q=3$である)で表わされるものなどを例示できる。
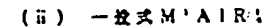　(i)に属するアルミニウム化合物において、より具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウムのようなトリ

$VOCl_3$、$VO(OC_2H_5)Cl_2$、$VO(OC_2H_5)_2Cl$、$VO(O-iso-C_3H_7)Cl_2$、$VO(O-n-C_4H_9)Cl_2$、$VO(OC_2H_5)_3$、$VOBr_3$、VCl_4、$VOCl_2$、$VO(O-n-C_4H_9)_3$、$VCl_3 \cdot 2CC_8H_{17}OH$などを例示することができる。

共重合反応に使用される有機アルミニウム化合物触媒成分としては、少なくとも分子内に1個のAl－炭素結合を有する化合物が利用でき、例えば、
(i) 一般式$R'_mAl(OR^2)_nH_pX_q$
(ここでR'およびR²は炭素原子数通常1ないし15個、ほましくは1ないし4個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なっていてもよい。Xはハロゲン、mは$0 \leq m \leq 3$、nは$0 \leq n < 3$、pは$0 \leq p < 3$、qは$0 \leq q < 3$の数であって、しかも$m+n+p+q=3$である)で表わされる有機アルミニウム化合物、
(ii) 一般式$M'AlR'_4$
(ここでM'はLi、Na、Kであり、R'は前記と同じ)で表わされる第1族金属とアルミニウムと

アルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、$R'_{0.5}Al(OR^2)_{0.5}$などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミ

ニウムヒドリド、ニチルアルミニウムジヒドリド、
プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキル
アルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化さ
れたアルキルアルミニウム；ニナルアルミニウム
エトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシ
クロリド、ニナルアルミニウムエトキシブロミド
などの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化さ
れたアルキルアルミニウムを例示できる。また
（ⅰ）に類似する化合物として、酸素原子や室素原
子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機
アルミニウム化合物であってもよい。このような
化合物として例えば、$(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$、
$(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$、
$(C_2H_5)_2AlNAl(C_2H_5)_2$などを例示できる。
　　　　　　|
　　　　　C₆H₅

前記（ⅱ）に属する化合物としては、$LiAl(C_2H_5)_4$、
$LiAl(C_7H_{15})_4$などを例示できる。これらの中
では、とくにアルキルアルミニウムハライド、ア
ルキルアルミニウムジハライド又はこれらの混合
物を用いるのが好ましい。

液体で希釈して供給される。ここで、該可溶性バ
ナジウム化合物は前記温度範囲に希釈することが
望ましいが、有機アルミニウム化合物は重合反応
系における温度の例えば50倍以下の任意の温度
に希釈して重合反応系に供給する方法が採用され
る。

　共重合反応において、共重合反応系内の可溶性
バナジウム化合物の濃度はバナジウム原子として
通常は0.01ないし5グラム原子/l、好まし
くは0.05ないし3グラム原子/lの範囲であ
る。

　また、共重合反応は－50ないし100℃、好
ましくは－30ないし80℃、さらに好ましくは
－20ないし60℃の温度で実施される。共重合
反応は通常は連続法で実施される。その場合、重
合原料のエチレン、α－オレフイン及び5－アル
ケニル－2－ノルボルネン、触媒成分の可溶性の
バナジウム化合物成分、有機アルミニウム化合物
成分及び炭化水素媒体が重合反応系に連続的に供
給され、重合反応混合物が重合反応系から連続的

該共重合反応は炭化水素媒体中で行われる。炭
化水素媒体としては、たとえばヘキサン、ヘプタ
ン、オクタン、灯油のような脂肪族炭化水素、シ
クロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような脂
環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンの
ような芳香族炭化水素、前記重合性不飽和単量体
などを例示することができ、これらの2種以上の
混合媒体であっても差しつかえない。

　本発明の該エチレン系ランダム共重合体を製造
する方法において、共重合反応は連続法で実施さ
れる。その際の重合反応系に供給される可溶性バ
ナジウム化合物の濃度は重合反応系の可溶性バナ
ジウム化合物の濃度の10倍以下、好ましくは7
ないし1倍、さらに好ましくは5ないし1倍、も
っと好ましくは3ないし1倍の範囲である。また、
重合反応系内のバナジウム原子に対するアルミニ
ウム原子の比（Al／V）は2以上、好ましくは2
ないし50、とくに好ましくは3ないし20の範
囲である。該可溶性バナジウム化合物及び該有機
アルミニウム化合物はそれぞれ通常前記炭化水素
に溶出される。共重合反応の際の平均滞留時間は
重合原料の種類、触媒成分の濃度及び温度によっ
ても異なるが、通常は5分ないし5時間、好まし
くは10分ないし3時間の範囲である。共重合反
応の際の圧力は通常は0を越えて50kg/cm²、
好ましくは0を越えて20kg/cm²に維持され、
場合によっては窒素、アルゴンなどの不活性ガス
を存在させてもよい。また、共重合体の分子量を
調整するために、適宜、水素などの分子量調節剤
を存在させることもできる。

　共重合に供給されるエチレンとα－オレフイン
の供給割合は重合条件によっても異なるが通常モ
ル比で20/80ないし80/20程度であり5
－アルケニル－2－ノルボルネンの供給割合はエ
チレン及びα－オレフインの合計100モルに対
して0.01ないし5モル、好ましくは0.05
ないし1モルの範囲であり、生成するエチレン系
ランダム共重合体中の各成分の割合が前記本発明
のエチレン系ランダム共重合体の組成となるよう
原料オレフインの供給割合が調節される。また、

共重合反応は生成するエチレン系ランダム共重合体の極限粘度が前記本発明のエチレン系ランダム共重合体の極限粘度に達するまで実施される。

共重合反応によって得られる生成共重合体溶液はエチレン系ランダム共重合体の炭化水素溶体溶液である。該生成共重合体溶液中に含まれるエチレン系ランダム共重合体の濃度は通常2．0ないし20．0重量％、好ましくは2．0ないし10．0重量％の範囲にある。該生成共重合体溶液を常法に従って処理することによって本発明のエチレン系ランダム共重合体が得られる。

本発明のエチレン系ランダム共重合体は熱可塑性樹脂に配合することにより耐衝撃性を改善することができる。熱可塑性樹脂としては、オレフィン系重合体および重縮合型樹脂を挙げることができる。

該オレフィン系重合体として具体的には、ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1－ブテン共重合体、エチレン・1－ヘキセン共重合体、エチレン・4－ノチル－1－ペン

テンなどのようにエチレンを主成分とする結晶性エチレン系重合体、ポリプロピレン、ポリ1－ブテン、ポリ4－ノチル－1－ペンテン、ポリ1－ヘキセン、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1－ブテン共重合体などのように炭素原子数が3以上のα－オレフィン成分を主成分とする結晶性α－オレフィン系重合体などを例示することができる。

該重縮合型樹脂として具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリヘキサノチレンアジパミド、ポリオクタノチレンアジパミド、デカノチレンアジパミド、ドデカノチレンアジパミド、ポリカプロラクタムなどのポリアミド、ポリフェニレンオキシドなどのポリアリーレンオキシド、ポリアセタール、ポリカーボネートなどを例示することができる。

本発明の熱可塑性樹脂用改質剤の配合割合は該熱可塑性樹脂100重量部に対して5ないし60重量部、好ましくは10ないし50重量部、とく

にましくは10ないし40重量部の範囲である。該熱可塑性樹脂用改質剤は必要に応じて酸化防止剤、塩酸吸収剤、結果防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、耐候安定剤、帯電防止剤、核剤、充填剤などの各種の添加剤と共に併用して該熱可塑性樹脂に配合することができる。これらの添加剤の配合割合は適宜である。

本発明の熱可塑性樹脂用改質剤を前記熱可塑性樹脂に配合して熱可塑性樹脂組成物を調製する方法としては、従来から公知の方法を採用することができる。

[実施例]

次に実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、本発明のエチレン系ランダム共重合体の物性の測定及び熱可塑性樹脂組成物の評価は下記の方法に従った。

（1）共重合体の組成およびアルケニル含合量の測定は ^{13}C－NMR法で行なった。

（2）メルトフローレート$[MFR]_{230℃}^{2.16kg}$は、

ASTM D1238法により求めた。

（3）極限粘度[η]は135℃、デカリン中で測定した。

実施例1

撹拌羽根を備えた15ℓのステンレス製重合器を用いて、連続的にエチレン・プロピレン・5－ビニル－2－ノルボルネンの三元共重合を行なった。

重合器上部より、毎時ヘキサンを5ℓ、エチレンを200ℓ、プロピレンを200ℓ、5－ビニル－2－ノルボルネンを2．5gの速度で、また水素を重合器ガス相の水素濃度が20モル％となるよう供給し、触媒として(A)VO(OEt)Cl₂を重合器中のバナジウム原子濃度が0．4mmol/ℓとなるように、(B)Al(C₂H₅)₁.₅Cl₁.₅およびAl(C₂H₅)Cl₂を重合器中のアルミニウム原子濃度がそれぞれ2．24mmol/ℓ、0．96mmol/ℓとなるように連続的に供給した。

共重合反応は60℃で行なった。

以上に述べたような条件で共重合反応を行なう

とエチレン・プロピレン・5－ビニル－2－ノ
ルボルネン共重合体が均一な溶液状態で得られた。
重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に
少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、
スチームストリッピング処理にて重合体を溶液か
ら分離したのち、80℃で一昼夜減圧乾燥した。
この操作でエチレン・プロピレン・5－ビニル－
2－ノルボルネン共重合体が毎時256gの速度
で得られた。

　共重合体中のエチレン含有量は78．5mol%、
極限粘度[η]1．18dl/g、5－ビニル－2－ノ
ルボルネン含量0．25mol%、ビニル基含量
0．13mol%であり、$[MFR]_{230℃}^{2.16kg}$ は
2．15g/10分であった。このMFRに基づ
いて一般式[1]に従って計算された$[η]_A$ は
0．69dl/g、$[η]_B$＝1．80dl/gであり、
このエチレン系ランダム共重合体の[η]はこの間
の値をとった。

実施例2～4　比較例1

（2）　グロス(%):ASTM　D523
（3）　曲げ初期弾性率(kg/cm²):ASTM　D7
90
（4）　アイゾット衝撃強度(ノフチ付)(kg・cm/
cm):ASTM　D256
（5）　外観:射出角板上のフローマークの発生の
有無を目視にて観察
　　　＜判定＞○:フローマークが目立たない
　　　　　　　△:やや目立つ
　　　　　　　×:フローマークが目立つ

比較例4，5
　比較例1，2に示すポリマーを用いて、実施例
8と同様の評価を行った。その結果を第2表に示
す。
　いずれも及面光沢、低温衝撃強度のバランスで
劣る。

実施例9
　実施例3で用いた実施例1のポリマーの代わり
に実施例3のポリマーを用いる以は、実施例9と
同様に行った。結果を第2表に示す。

実施例1において、種々の重合条件を変えるこ
とにより異なる性状の共重合体を得た。

　得られた共重合体を実施例1と同様に評価した。
重合条件、共重合体性状等を第1表に示す。

実施例5～7　比較例2
　実施例1において、プロピレンをブテン－1に
変えて、種々の重合条件を変えることにより異な
る性状の共重合体を得た。

実施例8
　実施例1で得られたポリマー:20重量%と
$MFR_{230℃}^{2.16kg}$:25g/min、エチレン含有率:
12mol%のプロピレン・エチレンブロック共重
合体:80重量%とをヘンシェルミキサーで混合
後一軸押出機(設定温度:210℃)で溶融混練し
た後、射出支形成形機を用いて試験片を成形した。
試料の物性評価は以下の方法で行った。
　結果を第2表に示す。
（1）　MFR(230℃、2．16kg)(g/10min):
ASTM　D1238

第1表

	V濃度 (mN/ℓ)	VNB (g/hr)	α-オレフィン	エチレン/α-オレフィン (ℓ/hr)	H₂ (mol%)	収量 (g/hr)	エチレン含量 (mol%)	VNB含量 (mol%)	ビニル基含量 (mol%)	ビニル基含量/VNB含量 (mol/mol)	$MFR_{230℃}^{2.16kg}$ (g/10min)	[η] (dl/g)	[η]_A (dl/g)	[η]_B (dl/g)
実施例1	0.4	3.5	プロピレン	200/200	20.7	293	80.4	0.25	0.13	0.52	2.15	1.18	0.69	1.80
2	0.3	0.5	〃	〃	4.4	255	80.3	0.04	0.02	0.50	0.90	2.3	0.89	2.33
3	0.3	1.5	〃	190/209	15.5	287	80.1	0.13	0.08	0.62	0.36	1.65	0.55	2.53
4	0.45	7.0	〃	200/200	25.5	246	80.5	0.52	0.29	0.56	7.90	0.95	0.53	1.39
5	0.5	0.5	ブテン-1	300/160	3.2	292	91.3	0.03	0.01	0.33	1.30	1.80	0.71	1.87
6	0.5	1.0	ブテン-1	〃	7.1	295	90.2	0.08	0.04	0.50	4.70	1.40	0.59	1.54
7	0.5	1.5	〃	〃	0.2	281	89.9	0.11	0.06	0.55	0.28	2.05	1.05	2.74
比較例1	0.4	0	プロピレン	210/180	2.8	305	80.0	0	0	—	0.37	2.71	0.98	2.56
2	0.45	0	〃	210/190	10.5	294	80.0	0	0	—	5.40	1.80	0.57	1.50
3	0.8	0	ブテン-1	270/150	0	246	88.8	0	0	—	1.70	2.00	0.72	1.89

触媒:VO(OEt)Cl₂-AlEt₁.₅Cl₁.₅/AlEtCl₂(Al/V=8)

混合温度:50℃

VNB:5-ビニル-2-ノルボルネン

$[η]_A=0.80×([MFR]_{230℃}^{2.16kg})^{-…}$

$[η]_B=2.10×([MFR]_{230℃}^{2.16kg})^{-…}$

第2表

改良剤種類	ブレンド率 (wt%)	$MFR_{230℃}^{2.16kg}$ (g/10min)	ヘーズ (%)	曲げ弾性率 (kg/cm²)	アイゾット衝撃強度 (kg·cm/cm) -20℃	アイゾット衝撃強度 (kg·cm/cm) -40℃	外観
実施例13	20	16.0	79	10,000	12.2	10.1	○
〃 3	20	11.5	80	10,100	21.0	13.5	○
比較例13	20	13.5	34	9,100	14.2	11.8	×
〃 2	20	18.5	80	10,000	8.5	7.4	△

実施例10
　実施例9で用いたプロピレン-エチレンブロック共重合体の代わりに、$MFR_{230℃}^{2.16kg}$：11g/10minのプロピレンホモポリマーを用いる他は、実施例9と同様に行った。結果を第3表に示す。
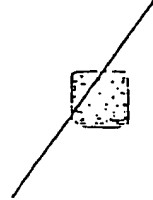
比較例6
　比較例1に示すポリマーを用いて、実施例10と同様の評価を行った。その結果を第3表に示す。

実施例11
　実施例1で得られたポリマー：20重量%と$MFR_{230℃}^{2.16kg}$：6g/10min、エチレン含有率：3.3mol%のプロピレン-エチレンランダム共重合体とをヘンシェルミキサーで混合後、キャストフィルム成形機(成形温度:230℃)にてフィルムを成形した。このフィルムの物性評価は以下の方法で行った。
　結果に第4表に示す。
(1) ヘイズ(%):ASTM D1003

(2) グロス(%):ASTM D523

(3) フィルムインパクト(kg・cm/cm):

  1インチ中の重垂球でフィルムを打ち抜く

  ときの衝撃破壊エネルギーを測定する。

(4) ブロッキング力:ASTM D1893

比較例7

  比較例2に示すポリマーを用いて実施例11と同様の界面を行った。その結果を第4表に示す。

第3表

	改質剤	プロピレン含量(wt%)	MFR 230℃ 2.16kg (g/10min)	グロス(%)	曲げ弾性率(kg/cm²)	アイゾット衝撃値(kg・cm/cm) 0℃	アイゾット衝撃値(kg・cm/cm) 23℃	外観
実施例10	実施例3	20	5.8	70	14,200	4.3	8.9	○
比較例6	比較例1	20	6.2	58	13,800	3.2	7.0	×

第4表

	改質剤	プロピレン含量(wt%)	ヘイズ(%)	グロス(%)	フィルムインパクト 0℃(kg・cm/cm)	ブロッキング力(g/cm)
実施例11	実施例1	20	2.8	105	2200	2.4
比較例7	比較例2	20	3.5	83	1900	2.5

[発明の効果]

  本発明の非晶性ないし低結晶性エチレン系ランダム共重合体は溶融流動性及び成形性に優れ、成形体の風及びその色に優れ、成形体表面のべたつきが少なく、かつ熱可塑性樹脂用改質剤として用いた場合に界面耐性の改善効果に優れしかも上記の性質に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 弁理士 小田島平吉

外1名